# Foamlike mineral building and structural material as well as a method of producing a mineral foam and an apparatus for carrying out this method

Patent number:

DE19909077

Publication date:

2000-09-14

Inventor:

FRANKE MATTHIAS (DE); NIEDNER PETER (DE);

CHOYNA KATHRIN (DE)

Applicant:

NIEDNER PETER (DE)

Classification:

- international:

B28B1/50; B28B5/02; B28B11/24; C04B28/26;

C04B38/00: B28B1/50; B28B5/00; B28B11/00; C04B28/00; C04B38/00; (IPC1-7): C04B38/00;

C04B35/80; C04B40/02

- european:

B28B1/50; B28B5/02C2; B28B11/24; C04B28/26;

C04B38/00

Application number: DE19991009077 19990302

Priority number(s): DE19991009077 19990302

Also published as:

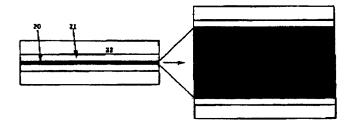
EP1033354 (A1) US6497945 (B1) JP2000302565 (A)

EP1033354 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE19909077 Abstract of corresponding document: US6497945

The present invention relates to a foamlike mineral building and structural material based on a substantially uniformly foamed alkali-silicate and/or ammonium-silicate matrix encompassing an open and/or closed porous structure. In addition, the present invention relates to a method of producing a foamlike mineral building and structural material comprising the following steps: adjusting the water content of the alkalisilicate and/or ammonium-silicate starting material to a specific value, and foaming the pretreated alkali-silicate and/or ammoniumsilicate material, and to an apparatus for carrying out the method which comprises: a conditioner for adjusting the water content of the alkalisilicate and/or ammonium-silicate starting material and a heating means for the foaming step.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(5) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 04 B 38/00

C 04 B 35/80 C 04 B 40/02



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

② Aktenzeichen:

199 09 077.7

② Anmeldetag:

2. 3. 1999

(4) Offenlegungstag:

14. 9. 2000

(7) Anmelder:

Niedner, Peter, Dr.-Ing., 83707 Bad Wiessee, DE

Wertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80538 München

② Erfinder:

Franke, Matthias, Dipl.-Ing., 01468 Moritzburg, DE; Niedner, Peter, Dr.-Ing., 83707 Bad Wiessee, DE; Choyna, Kathrin, 09599 Freiberg, DE

## Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff sowie Verfahren zur Herstellung eines Mineralschaumes und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens
- Die Erfindung betrifft einen mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoff, basierend auf einer im wesentlichen gleichmäßig aufgeschäumten Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatmatrix, die eine offene und/ oder geschlossene Porenstruktur umgibt. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes, umfassend die folgenden Schritte: Einstellen des Wassergehaltes des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials auf einen bestimmten Wert, und Aufschäumen des vorbehandelten Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmaterials, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, umfassend: eine Konditioniereinrichtung zum Einstellen des Wassergehaltes des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterials und eine Heizeinrichtung zum Aufschäumen.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoff der aus einer Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatmatrix hergestellt wird, ein Verfahren zur Herstellung des Mineralschaumes sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-

Es sind bereits verschiedene Mineralschäume bekannt. So Zusatz eines Blähmittels, welches bei hohen Temperaturen ein Treibgas abspaltet, hergestellt wird. Glasschaumgranulate werden vielfältig, z. B. als Leichtzuschlag bei Mörteln und Putzen eingesetzt. Sie sind jedoch um ein Vielfaches schwerer als Kunststoffschäume und sind deshalb wegen 15 der höheren Wärmeleitung für den Einsatz als Dämmstoff nur bedingt geeignet.

Ferner wurde bereits vorgeschlagen, neben Glasmehl auch andere Stoffe, wie Gesteinsmehl, Schluff und Ton als Rohstoffe für Mineralschäume zu verwenden. Die so herge- 20 stellten Produkte sind bis 1000°C formbeständig und druckfest. Sie können jedoch ebenfalls nicht als Dämmstoffe eingesetzt werden.

Wasserglas ist als Rohstoff im Bauwesen, u. a. auch als Begleitrohstoff bei der Herstellung von mineralischen 25 Schäumen bekannt. Bei den bekannten Mineralschäumen ist es üblich, z. B. zur Verbesserung des Rohstoffaufschlusses, Wasserglas zuzugeben. Wasserglas wird hierbei jedoch als Hilfsstoff zugegeben und eingesetzt, der wenig zur Eigenart und Qualität des Mineralschaums beiträgt. Wasserglas ver- 30 liert bei den bisher erforderlichen hohen Blähtemperaturen von 700°C-1200°C seine Reaktivität.

Ferner wird Wasserglas als Bindemittel verwendet. Jedoch wirkt Wasserglas hierbei nicht als Schaumbildner.

Es ist bereits bekannt, Wasserglas als Schaumbildner bei 35 Brandschutz-Platten, Spachtelmassen und Anstrichen einzusetzen. Hier wird die Eigenschaft des Wasserglases, im Brandfall unter hoher Temperatureinwirkung spontan und unkontrolliert aufzuschäumen, für diese industriellen Brandschutzprodukte genutzt.

Der Wassergehalt liegt bei den bekannten Brandschutzprodukten zwischen 20 Gew.-% und 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, inklusive Füllstoffe.

Der Einsatz von handelsüblichen Alkalisilikaten, die einen Wassergehalt von mehr als 40 Gew.-% haben, führt auf- 45 grund des hohen Wassergehaltes bei der üblichen Energiezufuhr von außen zu einer explosionsartigen, unkontrollierten Schäumung. Es entstehen hierbei großporige und nichthomogene Produkte, bei welchen sich die kleineren Wasserdampfblasen zu größeren Blasen verbinden. Die im Brand- 50 fall durch die o. g. Brandschutzprodukte aus dem molekularen Wasser heraus gebildeten Schäume besitzen bekanntlich keine Druckfestigkeit und werden bereits durch geringste Außeneinwirkung zerstört. Sie sind nur für den kurzfristigen Brandschutz geeignet.

Obwohl Alkalisilikate, wie Natrium- Kalium- oder auch Ammoniumsilikate, vielfältige industrielle Anwendungen als Bindemittel, Kleber, Waschmittel u. a. haben, ist es bisher nicht gelungen, industrielle Schäume mit gleichbleibender, guter Qualität z. B. für die Wärmedämmung, den 60 Leichtbau und andere Anwendungen aus Wasserglasrohstoff zu erzeugen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten Bau- und Strukturwerkstoff erstmals für industrielle hochwertige Produkte zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch ein mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoff gelöst, basierend auf einer im wesentlichen gleichmäßig aufgeschäumten Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix, die eine offene und/oder geschlossene Porenstruktur umgibt.

Die erfindungsgemäßen mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffe, weisen eine geringe Wärmeleitfähigkeit und eine gute Druckfestigkeit auf und sind daher für den Einsatz in den verschiedensten industriellen Gebieten geeignet. Ferner sind die Mineralschäume bis zu Temperaturen von 900°C gebrauchstüchtig.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen ist ein Glasschaumgranulat bekannt, das aus Glasmehl unter 10 Schaumes sind in den Unteransprüchen 2 bis 13 beschrie-

> Ferner stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoffe zur Verfügung umfassend folgende Schritte

- Einstellen des Wassergehaltes eines Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials auf einen bestimmten Wert
- Aufschäumen des vorbehandelten Alkalisilikat- und/ oder Ammoniumsilikatmateriales.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, hochwertige und gleichmäßig feinporige Schäume mit einer Alkalisilikatmatrix herzustellen, welche eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit und gute Druckfestigkeit aufweisen. Hierbei ermöglicht es die Erfindung insbesondere kommerziell erhältliche Rohstoffe, z. B. Wasserglas, einzusetzen, d. h., Materialien, die bisher nicht als Ausgangsmaterialien für mineralische Bau- und Strukturwerkstoffe eingesetzt werden konnten. Da kommerziell erhältliche Produkte als Rohstoffe eingesetzt werden können, ist das erfindungsgemäße Verfahren auch im Hinblick auf die Kosten vorteilhaft.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Einstellen des Wassergehaltes durch Trocknen des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixmaterials erzielt. Hierbei hat sich ein Wassergehalt des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixmaterials nach der durchgeführten Trocknung von weniger als 20 Gew.-% jedoch mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixmaterial als besonders geeignet erwiesen. Besonders gute Ergebnisse werden mit 15 Gew.-% bis 10 Gew.-% Restwassergehalt erzielt.

Die Trocknung kann erfindungsgemäß auf zwei Wegen erfolgen. Der eine Weg ist die Trocknung und Schäumung in einem Prozeß in zwei Temperaturstufen, wobei die Hauptrohstoffkomponente eine wenig oder nicht vorentwässerte Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix ist und wobei in der ersten Stufe des Prozesses der Wasserentzug durch Energiezufuhr bei Temperaturen bis zu 110°C, vorzugsweise aber bei Temperaturen zwischen 80°C und 90°C erfolgt. Hierbei ist die wenig oder nicht vorentwässerte Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix vor der Trocknung eine hochviskose, wässrige Lösung, die in ihrer Konsistenz zwischen noch fließfähig bis schon erstarrt sein kann und die auch als Hüllmaterial für das gelöste Wasser und gegebenenfalls für Zuschlagstoffe dienen kann.

Der andere Weg ist die Herstellung durch Temperaturund Druckeinwirkung auf eine Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix-Schüttung, die als Rohstoff als getrocknetes oder als kalziniertes Pulver oder granulatförmiges Material eingesetzt wird. Gegebenenfalls kann hierbei eine Zugabe von Wasser und/oder wässriger Lösung und/ oder wässriger Suspension und/oder Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatflüssigkeit zweckmäßig sein, um eine Matrix mit exakt der gewünschten Konsistens herstellen zu können. Das auf beiden Wegen hergestellte Halbzeug ist eine hochviskose, pastöse bis erstarrte, kompakte Lösung, mit dem gewünschten Wassergehalt im Bereich zwischen

20 Gew.-% und 5 Gew.-%.

Ferner hat sich herausgestellt, daß die Trocknung vorteilhaft unter Verwendung von Mikrowellen bei Temperaturen bis zu 110°C, durchgeführt werden kann, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 80°C und 90°C.

Der Einsatz von Mikrowellenerwärmung ermöglicht hierbei die Intensität und Dauer der Energiezufuhr auf sehr einfache Art zu dosieren und gleichzeitig eine schonende Behandlung des Ausgangsmateriales zu gewährleisten.

Erfindungsgemäß kann die Mikrowellenerwärmung anschließend auch zum Aufschäumen des vorbehandelten Ausgangsmateriales eingesetzt werden.

Aus dem Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterial kann erfindungsgemäß ein mineralischer Schaum erzeugt werden, der je nach Anforderung das 15 10- bis 30-fache des Ausgangsvolumens aufweist. Je nach Intensität und Dauer der Energiezufuhr entsteht ein Produkt das entweder bei schonender Energiezufuhr weitgehend geschlossenporig oder bei intensiverer Energiezufuhr offenporig und hochdispers ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit erstmals die Herstellung sowohl geschlossenporiger als auch offenporiger Produkte, wobei beide Produktarten zusätzlich auch noch mit unterschiedlichen Rohdichten in der gleichen Schäumungsanlage durch nur geringfügige Veränderung der 25 Prozeßparameter erzeugt werden können.

Der erfindungsgemäß hergestellte offenporige Schaum ist bis zu 97% offenporig und besteht aus einer Vielzahl von amorphen und kristallinen, unregelmäßig geordneten Mikrohohlkugeln, Mikrohohlkugelschalen, Mikroplatten und 30 Mikrostäben. Dadurch besteht eine hohe Diffusionsdurchlässigkeit für Luft, die sowohl bei Dämmstoffen als besonders auch bei Schallabsorbtionsstoffen von Interesse ist.

Bevorzugte weitere Ausführungsformen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 15 bis 40 beansprücht.

Gemäß eines weiteren Aspektes stellt die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verfügung umfassend: eine Konditioniereinrichtung zum Einstellen des Wassergehaltes des Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatausgangsmateriales und eine 40 Heizeinrichtung zum Aufschäumen.

Bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtungen sind in den Ansprüchen 43 bis 52 ausgeführt.

Der erfindungsgemäß hergestellte Schaum ist einerseits Werkstoff für Bau- und Strukturanwendungen, bei denen 45 eine äußerst lange Lebensdauer gewünscht bzw. notwendig ist. Er ist andererseits auch wie Kunststoffschäume ein Verpackungsmaterial, bei dem eine kurze Lebensdauer genügt und bei dem eine dauerhafte chemische Beständigkeit unvorteilhaft und sogar ökologisch bedenklich wäre.

Erfindungsgemäß werden die beiden unterschiedlichen Anforderungen an den Werkstoff wie folgt gelöst:

Bei Produkten mit einer hohen Anforderung an die Lebensdauer versagt nicht stabilisiertes Wasserglas. Infolge der hygroskopischen Eigenschaften von Alkalisilikat- und/oder 55 Ammoniumsilikatmatrixmaterial wäre der so hergestellte Schaum gegenüber Luftfeuchtigkeit ohne eine zusätzliche Ausrüstung auf Dauer nicht beständig. Deshalb wird bei gewünschter langer Lebensdauer nach einem weiteren Merkmal der Erfindung durch eine Zugabe von bis zu 20 Gew.-% 60 an Calcium- oder Zink- oder Magnesium- oder Ammoniumoder Aluminiumhydroxid oder oxid- oder -salzverbindungen oder Kiesel- oder Tonerdegele bzw. -sole der Schaum dauerhaft stabilisiert.

Der so stabilisierte Schaum – ob offenporig oder geschlossenporig – ist ein idealer dauerhafter Dämmstoff, denn er kombiniert herausragende Eigenschaften. Er kombiniert jeweils die guten Eigenschaften von den bekannten 4

Kunststoffschäumen (Wärmedämmung, Rohdichte) mit den guten Eigenschaften von Glas- und Keramikschäumen (Unbrennbarkeit, Offenporigkeit, Ökologie ohne deren jeweilige Nachteile aufzuweisen.

Der so erhaltene Mineralschaum hat u. a. folgende Eigenschaften:

Rohdichte	$0.04-0.10 \text{ g/cm}^3$
Druckfestigkeit	0,01-0,50 MPa
Wärmeleitfähigkeit	0,03-0,10 W/(mK)

Bei Produkten mit gewünschter niedrigerer Lebensdauer, insbesondere bei Verpackungen werden erfindungsgemäß die hygroskopischen Eigenschaften von Alkalisilikat- und/ oder Ammoniumsilikatmatrixmaterial zum ökologischen Recycling genutzt. Gebrauchte Verpackungen werden erfindungsgemäß, gegebenenfalls nach einer Vorzerkleinerung, in heißem Wasser oder mit Dampf aufgelöst und in eine Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixlösung überführt. Dadurch wird das vormalige Verpackungsmaterial erfindungsgemäß auf einen kleinen Teil seines Schaumvolumens reduziert und kann in sinnvoller Weise dem Hersteller des Verpackungsmaterials als Rohstoff zur Verfügung gestellt werden. Da weder bei der Herstellung der Verpackung noch beim Wiederauflösen die Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix zerstört werden kann, kann dieser Recyclingprozeß beliebig oft wiederholt werden.

Soll das erfindungsgemäße Material als Verpackungswerkstoff eingesetzt werden hat es sich eine Verhältniszahl der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix von SiO<sub>2</sub> zu Alkali- bzw. Ammoniumanteil von unter 2,5 als besonders bevorzugt herausgestellt.

Zur Herstellung von hochstabilisierten Werkstoffen hat es sich eine Verhältniszahl der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix von SiO<sub>2</sub> zu Alkali- bzw. Ammoniumanteil von über 2 als besonders bevorzugt herausgestellt.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten mineralischen Bau- und Strukturwerkstoffe können durch Zugabe von Zuschlagstoffen, insbesondere von, Verstärkungsfasem, variiert bzw. verbessert werden. So kann z. B. die Druckfestigkeit durch Zugabe von 5 Gew.-% Glasoder SiO<sub>2</sub>-Fasem auf das bis zu 10-fache gesteigert werden.

Die Gründe für die in der Summe den Fachmann überraschenden guten Eigenschaften des erfindungsgemäßen mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes können wie folgt erklärt werden:

Für die Wärmedämmung und für die Festigkeit sind geringe Rohdichte bei sehr gleichmäßig verteilten Mikrokavernen 50 bzw. Mikroporen das Optimum. Solche Mineralschäume können mit den bisherigen Technologien nicht hergestellt werden, denn üblicherweise werden als Blähmittel beim Schäumen von Mineralschäumen Feststoffe, z. B. Oxyde, Carbonate, Kohlenstoff, SiC, etc. eingesetzt. Die Blähmittel 55 haben eine Korngröße im Bereich von 5-63 Mikrometer und geben bei den Blähtemperaturen, die je nach Stoffgemisch zwischen 600°C und 1200°C liegen, größere Mengen heißes Treibgas jeweils an einer einzigen Stelle ab. Sie produzieren lokal entsprechend große Poren. Große Poren sind jedoch für gute Dämmeigenschaften unerwünscht.

Die bisher unerreichte Wunschvorstellung der Mineralschaumtechnologie beinhaltet, daß bereits im Ausgangsmaterial sowohl die Strukturmatrix als auch das Schäummittel so fein wie möglich verteilt sind. Erfindungsgemäß wird das durch eine molekulare Verteilung, also durch eine Lösung aller relevanten Reaktionsteilnehmer erreicht. Ferner wird das durch eine Steuerung des Schäumprozesses erreicht, die so eingestellt wird, daß die molekulare Verteilung der sich bildenden Treibgasbläschen so lange wie möglich erhalten bleibt und sich im Produkt als Feinporigkeit wiederfindet. Ein gleichwertiges Produkt kann aus Feststoffgemischen nicht hergestellt werden.

Bei der vorliegenden Erfindung konnte erstmals dieses Optimum im Bereich der Mineralschaumtechnologie realisiert werden. Das wird dadurch belegt, daß erstmals in der Technologie der Schäumung, hier mit Wasserdampf als Treibmittel ein feinstporiger Schaum mit äußerst geringer Rohdichte gebildet werden konnte.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Mineralschäumen erfolgt die Energiezufuhr von außen. Es entstehen je nach Korngröße und Kornverteilung des Blähmittels im Rohstoff kleine bis mittelgroße Treibgasblasen, die durch die kontinierliche Matrix bestehend aus der Mineralschmelze, die eine honigartige Konsistenz aufweist, in ihrer Position gehalten werden. Erfolgt jedoch eine lokale Überhitzung der Schmelze, dann hat das gleichzeitig und am gleichen Ort eine Erhöhung des partiellen Gasdrucks und eine Erniedrigung der Viskosität der Schmelze zur Folge. 20 Das Ergebnis ist, daß Gasbläschen mobilisiert werden und daß eine Vereinigung von kleinen Blasen zu großen Blasen und eine Verschlechterung der Qualität des Produktes erfolgt.

Bei den bekannten Verfahren ist eine lokale Überhitzung 25 der Schmelze unvermeidlich, denn die Wärme wirkt von außen auf die Schmelze ein, die ihrerseits durch Schaumbildung am gleichen Ort bereits als Dämmstoff wirkt, der die Wärme schlecht nach innen weiterleitet. Das Ergebnis ist bei dieser Technologie die unvermeidliche Bildung großer 30 Poren durch das sogenannte "Aufkochen" der Schmelze. Große Poren sind jedoch unerwünscht.

Erfindungsgemäß erfolgt die Energiezufuhr in die Alkalisilikatmatrix durch Anwendung der Mikrowellentechnik, mit der die oben beschriebenen Nachteile der bisherigen 35 Technologie vollkommen beseitigt wurden.

Durch Anwendung dieses Teils der Erfindung kann erstmals bei der Herstellung von Mineralschaum jedem einzelnen Wassermolekül der Matrix gleichzeitig und wohldosiert Energie zugeführt werden.

Da der erfindungsgemäßen Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix ein Teil des Lösungswassers erfindungsgemäß bereits vor Beginn des Blähprozesses entzogen wurde, entwickelt sich durch die gut regelbare Energiezufuhr durch die Mikrowelle nur soviel Wasserdampf innerhalb der Schmelze, wie für die Schäumung angestrebt wird, bzw. wie für die jeweilige Produktqualität gewünscht wird. Eine unerwünschte Vereinigung von Wasserdampf-Bläschen unterbleibt.

Auch hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, 50 daß erstmals in der Technik der Mineralschaumherstellung der Energietransport vom Blähmittel zum Feststoff erfolgt und nicht entsprechend dem Stand der Technik in umgekehrter Richtung. Das hat zur Folge, daß erfindungsgemäß das Blähmittel die Feststoffmatrix verflüssigt und nicht die 55 Feststoffmatrix durch Energietransfer das Blähmittel zur Reaktion bringen muß. Auch sind die Energietransportwege bei Anwendung der Erfindung um Größenordnungen kürzer als bei der Anwendung des Standes der Technik. Während bei der Anwendung der Erfindung zur vollständigen Erwärmung der Matrix nur Entfernungen im Bereich des halben Abstandes der Wasser-Moleküle überwunden werden müssen, betragen die Energietransportwege z. B. bei der konventionellen Herstellung von Schaumglasblöcken bis zu 20 cm. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich jedoch nicht nur deshalb durch sehr kurze Prozeßzeiten aus. sondern auch durch folgenden physikalischen Zusammen-

Lösungswasser, Mikrowellenerhitzung, gefangener Wasserdampf und Matrix wirken zusammmen als ein leistungsfähiges thermodynamisches System nach dem Prinzip des Wärmerohrs, das sich durch sehr hohe Wärmetransport und übertragungswerte auszeichnet. Erfindungsgemäß werden sowohl Energietransportweg als auch Wärmetransfers so gestaltet, daß die physikalisch optimale Energieübertragung verwirklicht wird. Diese ermöglicht, daß das Temperaturgefälle im Mikrosystem gegen Null tendiert und dadurch eine optimale Reaktionszeit und Schaumqualität erreicht wird.

Während sich bei dem Aufschäumen von Wasserglas, wie bereits beschrieben, im Brandfall aus dem molekular verteiltem Wasser heraus gebildete Schäume, nur vorübergehend existieren und schließlich in sich zusammenfallen, geht der erfindungsgemäße Gedanke davon aus, daß zur Uberwindung dieser physikalisch/chemischen Hürde, der Wasseranteil der Wasserglaslösung so eingestellt werden muß, daß beim Schäumen die Konzentration der Wasserdampf-Bläschen einerseits und die Konzentration der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix andererseits innerhalb der erfindungsgemäßen Bereiche sein muß, damit die Bildung eines feinporigen tragfähigen stabilen Schaumes gewährleistet ist. Das ist bei den handelsüblichen Rohstoffen nicht der Fall, denn einerseits ist Alkalisilikatglas (Stückenglas) wasserfrei und deshalb nicht reaktiv und andererseits enthält handelsübliche Alkalisilikatlösung (Wasserglas) für den erfindungsgemäßen Schaumbildungsprozeß zuviel Wasser.

Die Erfindung zeigt auf, wie man aus handelsüblichen Rohstoffen durch Mischung und durch Teilentwässerung ein Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix erzeugen kann, das erstmals die Voraussetzungen zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schaums mitbringt.

Hierbei hat sich ferner herausgestellt, daß der Wassergehalt der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix nicht nur innerhalb von bestimmten Grenzen einzustellen ist, sondern daß die Temperaturzufuhr sehr schonend erfolgen muß, damit nicht lokal eine verstärkte Bildung und/oder Überhitzung von Wasserdampfblasen erfolgt, die zu einer Schädigung der im Hinblick auf die Viskosität der Matrix temperatursensiblen Schaumstruktur führen würde.

Erfindungsgemäß kann eine Schaumbildung sogar in bestimmten Fällen bei konventioneller Wärmezufuhr durch Strahlungs-, Konvektions- oder Kontaktwärmeübertragung erfolgen, wenn die Wärmezufuhr so gesteuert wird, daß im Schaum bestimmte Temperaturen nicht überschritten werden können. Das ist besonders bei Produkten mit geringer Masse und/oder geringer Wandstärke, insbesondere bei feinkörnigen Granulaten, erreichbar.

Ein wesentlicher weiterführender erfindungsgemäßer Gedanke ist, wie bereits dargestellt, die Verwendung von Mikrowellen als Energieträger. Durch konventionelle Erwärmung können größere Schaumkörper niemals optimal erwärmt werden, weil infolge der Schaumbildung, die an der Produktoberfläche beginnt, der Wärmefluß ins Innere des Produktes so stark eingeschränkt wird, daß eine lokale Erhitzung bzw. zeitliche Überexposition der oberflächennahen Schichten unvermeidlich ist.

Die Schäumung wird daher vorzugsweise durch Mikrowelleneinwirkung auf den vorhandenen Lösungswasseranteil in der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix bewirkt. Es hat sich gezeigt, daß diese bereitwilliger und früher ankoppelt als andere wasserhaltige Begleitkomponenten der Rezeptur, wie z. B. Gips und andere kristallwasserhaltigen Zuschläge. Die Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix kann also geschäumt werden, ohne daß wasserhaltige Begleitkomponenten gleichzeitig entwässert bzw. zersetzt werden. Durch Anwendung von Mikrowellen-

7

erwärmung beginnt überraschenderweise die treibende Wirkung zuerst im Zentrum der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix. Dies hat den großen Vorteil, daß die in situ gebildeten Wasserdampfblasen durch die sie umgebende Matrix gefangen bleiben und keine Chance zur Vereinigung oder zum Entweichen haben.

Durch geeignete Einstellung des Wassergehaltes und genaue Dosierung des Energieeintrages in die Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatmatrix mit Mikrowellen ist es sogar möglich, die Oberflächentemperaturen des Schaumes 10 so niedrig zu halten, daß selbst ein Erweichen der Oberfläche unterbleibt. Das erlaubt z. B. sowohl die verklumpungsfreie und die verklebungsfreie Herstellung sowohl von Schüttgütern (Granulaten) im Haufwerk als auch von Formdie sonst üblichen Trennmittel völlig verzichtet werden. Das ist eine weitere wesentliche Verbesserung im Vergleich zu den bekannten Verfahren.

Die zuvor beschriebene erfindungsgemäße Schäumung erfolgt so schonend, daß selbst organische Fasern, die als 20 Verstärkungsmaterial in die Matrix eingearbeitet oder auf der Oberfläche aufgetragen wurden, thermisch nicht oder nur geringfügig geschädigt werden. Selbst die Herstellung von Sandwich-Produkten unter Verwendung von temperaturempfindlichen Komponenten, wie Papier, Kunststoffen, 25 Textilien etc. ist durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich, weil es niedrige Schäumtemperaturen mit kurzer Expositionszeit erlaubt. Das ist ein den Fachmann überraschendes Ergebnis und eröffnet ihm Möglichkeiten bei der Produktgestaltung, die es bisher nur durch Anwendung der 30 Kunststofftechnologie oder der Verklebetechnik in einem zweiten Arbeitsgang gab.

Soweit bei der Herstellung von Schaum-Produkten höhere Oberflächentemperaturen erwünscht sind, kann auch eine kombinierte Anwendung von Mikrowellenerwärmung 35 und externer Wärmezufuhr erfolgen. Durch gezielte Kombination der Energieflüsse kann jedes gewünschte Temperaturprofil über den Verlauf des Querschnitts des Schaumkörpers beim Schaumprozeß hergestellt werden. Auch kann durch Kühlung der Oberflächen bzw. der Formen ein Inte- 40 gralschaum mit größerer Dichte/Festigkeit an der Oberfläche und geringerer Dichte/Festigkeit im Inneren erzielt werden. Diese interessanten Produkte waren bisher nur durch Kunststoffschäume realisierbar.

Durch Auswahl der Temperaturführung, insbesondere 45 durch Steuerung der Energiezufuhr, besonders in kontinuierlichen Produktionsanlagen für Granulate bzw. für strangförmiges Material kann auch die zeitliche Temperaturentwicklung im Produkt beeinflußt werden. Bei Anwendung von Mikrowelle wurde festgestellt, daß der Schäumprozeß 50 sehr gut gesteuert werden kann. Auch kann so eine optimale Verbindung zwischen Füllstoff (z. B. Fasern), Feststoffen (wie Sandwich-Paneelen) etc. und der Schaummatrix hergestellt werden. Die festgestellte Erhöhung der Druckfestigkeit und anderer mechanischer Eigenschaften bei faserver- 55 stärkten Schäumen beweisen diese Wirkung.

Die erfindungsgemäßen Schäumtemperaturen liegen ferner im Bereich der Polymerisationstemperaturen von Duroplasten und Elastomeren. Es ist ein weiteres Merkmal der Erfindung, daß Duroplaste und Polymere, z. B. in Form von 60 harzgetränkten Gewebe-Halbfabrikaten oder in Form von harzgetränktem Papier unpolymerisiert eingelegt werden und in situ eingeschäumt und gehärtet bzw. polymerisiert

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand der 65 Zeichnung näher erläutert.

Es zeigt

Fig. 1 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung des

erfindungsgemäßen Mineralschaumes;

Fig. 2 Details des in Fig. 1 dargestellten Verfahrens;

Fig. 3 ein gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Sandwichprodukt, vor und nach dem Aufschäumungsschritt:

Fig. 4 ein anderes gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Sandwichprodukt;

Fig. 5 ein weiteres gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Sandwichprodukt;

Fig. 6 noch ein weiteres gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Sandwichprodukt:

Fig. 7 einen Mauerstein mit eingeführtem erfindungsgemäßem Mineralschaum;

Fig. 8 eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Erzeugung teilen in Formen. In beiden beispielhaften Fällen kann auf 15 eines Granulates aus Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix und

> Fig. 9 eine andere erfindungsgemäße Vorrichtung zur Erzeugung eines Granulates aus Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix.

> Wie in Fig. 1 dargestellt, werden die verschiedenen Rohstoffe zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Silos und Tanks, z. T. auch in Gebinden in der Rohstoffbevorratung 1 gelagert und der Gemengeanlage 2 zudosiert. Hierbei werden die Rohstoffe abgewogen und miteinander vermischt. Anschließend wird der Wassergehalt der Rohstoffe durch Trocknung oder durch Mischung eingestellt und der erhaltene Ausgangsstoff wird je nach vorgegebenem Versatz gekühlt oder beheizt, bis die Zusammensetzung, der Wassergehalt, die Temperatur, die Viskosität und andere Parameter dem gewünschten Versatz und der gewünschten Viskosität der vorgesehenen Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix, z. B. einer Natriumalkalisilikatmatrix, entsprechen.

> Aus der Gemengeanlage 2 wird das erhaltene Alkalisilikatausgangsmaterial über eine Aufgabevorrichtung dem Trockner 3 zugeführt. In der Aufgabevorrichtung wird aus dem Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterial ein strangförmiges Rohprodukt geformt. Falls die Trocknung durch Mikrowellenerwärmung erfolgt, wird vorzugsweise das aus dem Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterial geformte Rohprodukt einseitig oder beidseitig, vorzugsweise jedoch beidseitig mit einem saugfähigen Material versehen. Als saugfähiges Material eignen sich Textilgewebe, Papierbahnen, Fließe, Filze, Bahnen aus Holzspänen, Zellulose oder andere Biofasern, Platten aus Gips oder Porenbeton, unglasierte Fein- oder Grobkeramik oder jedes andere saugfähige Material.

> Anschließend wird das erhaltene, mit einem saugfähigen Material beschichtete Rohprodukt einer Trocknung unterworfen, durch welche der Wassergehalt auf einen bestimmten vorgegebenen Wert nachgeregelt wird. Während des Trocknungsschrittes wird das aus dem Rohprodukt austretende Wasser über die saugfähige Schicht in die Umgebung

> Erfindungsgemäß wird bei mineralischen Bau- und Strukturwerkstoffen, die keine Verbindung mit einem saugfähigen Material besitzen, der Wassergehalt der Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatmatrix niedrig eingestellt. In diesem Fall kann eine Verklebung mit der Form und/oder der Granulate untereinander vollständig vermieden werden. Erfindungsgemäß werden hierzu Wassergehalte unter 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 13 Gew.-% bis 10 Gew.-% verwendet.

> Wird hingegen eine Verklebung im Sinne einer Sandwichbindung gewünscht, werden Wassergehalte über 15 Gew.-% eingestellt. In diesem Fall kann eine sehr gute Bindung zwischen den verschiedenen Produktschichten er

reicht werden. Nach der Einstellung des erforderlichen Wassergehaltes wird das Halbzeug dem Schäumofen 4 zugeführt. In diesem Ofen wird das Halbzeug zu dem erfindungsgemäßen Schaum aufgeschäumt. Der Schäumofen 4 wird vorzugsweise mit Mikrowellen beheizt, wobei vorzugsweise mehrere Heizzonen, z. B. vier Heizzonen 5, 6,7, 8 angeordnet sind, in denen die Energie kontrolliert zugeführt wird.

Die geschäumte Alkalisilikatmatrix verläßt den Schäumofen 4 und wird durch die Schere 9 auf das gewünschte Format geschnitten, um das fertiggestellte Produkt 10 zu erhalten.

In Fig. 2 ist eine andere Ausführungform des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der erfindungsgemäßen Vorrichtung dargestellt.

Die verschiedenen Versatzkomponenten werden über Trichter 11, 12, 13 der Misch- und Homogenisiereinrichtung 14 und anschließend der Dosiereinrichtung 15 zugeführt. Die Dosiereinrichtung 15 ist hierbei ein Mundstück mit einem Rakel oder mit einer anderen Formungseinrichtung zur 20 Bildung eines strangförmigen Gutes, z. B. einem Walzwerk ausgebildet. Das geformte Gut wird aus der Dosiereinrichtung 15 auf ein Band 16 gelegt, das den Transport des geformten Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmateriales durch die weiteren Verfahrensschritte 25 übernimmt. Der Trockner 3 ist im vorliegenden Fall mit einem umlaufenden Band 17 aus Filz oder aus einem anderen saugfähigen Material ausgerüstet, das die Trocknung unterstützt. Hierbei befindet sich das saugfähige Material des Bandes 17 in unmittelbaren Kontakt mit dem geformten 30 Gut. Falls zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Einzelfall ein beidseitig umlaufendes Band erforderlich ist, kann das Transportband 16 unterteilt werden, damit auch die Anordnung eines unteren Bandes mit Bandrückführung, ähnlich dem Band 17 ermöglicht wird.

Nach dem Trocknen wird das geformte Gut, wie bereits in Bezug auf Fig. 1 beschrieben, anschließend dem Schäumofen 4, mit unterschiedlichen Heizzonen 5, 6, 7 und 8, zugeführt. Das aufgeschäumte fertige Produkt wird mit einer Schere oder Säge oder einem anderen Schneidwerkzeug 9 zugeschnitten und mit einer Stapelvorrichtung 10 konfektioniert.

Vorzugsweise ist das Transportband als umlaufendes Band mit Bandrückführung 18 ausgebildet, wobei der Bandrückführbereich auch zur Reinigung des Bandes dient.

In Fig. 3 ist ein erfindungsgemäß hergestelltes Sandwichprodukt vor und nach der Schäumung dargestellt. Hierbei wird das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterial zu einem plattenförmigen Vorprodukt 20 geformt und anschließend beidseitig mit Platten 21 aus saugfähigem Material versehen, die nach dem Aufschäumungsschritt die Sandwichoberfläche bilden. Solche Platten 21 können aus Gipskarton, Porenbeton, unglasierter Feinund Grobkeramik, Glasschaum, Textilfasern, Mineralfasern, gebundenen Holzfaser und anderem Material bestehen. 55 Während des Aufschäumungsschrittes können die Sandwich-Komponenten durch zusätzliche Stützplatten 22 gehalten werden, welche den Schäumdruck aufnehmen. Das Alkalisilikatmatrixmaterial erfährt während des Aufschäumens eine 10- bis 30-fache Volumenvergrößerung.

Gleichzeitig wird während des Herstellungsverfahrens bereits eine so gute Verbindung zwischen den einzelnen Sandwichschichten erzielt, daß die bisher üblichen Verfahrensschritte des Verklebens der Schichten entfallen.

In Fig. 4 wird ein weiteres erfindungsgemäß hergestelltes 65 Sandwichprodukt dargestellt, bei welchem das saugfähige Material 21 nicht als Außenschicht sondern als Kern im Inneren eines Sandwich eingebaut wird und auf beiden Au-

ßenseiten mit einem plattenförmigen Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterial versehen ist. Hierfür sind insbesondere Platten aus Mineralfasern geeignet. Es können jedoch auch die in bezug auf Beispiel 3 genannten Materialien eingesetzt werden.

Auch kann das saugfähige, den Kern bildende Material von vier bzw. von allen sechs Seiten mit dem Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterial umgeben werden.

In Fig. 5 ist ein erfindungsgemäß hergestelltes Sandwichprodukt dargestellt, das durch einen unterbrochenen Kern 21, z. B. eine Lochplatte, aus saugfähigem Material gekennzeichnet ist und im übrigen dem Sandwichprodukt gemäß Fig. 4 entspricht. Hierbei wird das den unterbrochenen Kern bildende Material 21 nur im Bereich seiner Außenseiten von dem Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterial 20 umgeben. Während des Aufschäumungsschrittes dehnt es auch in die Ausnehmungen 23 innerhalb des saugfähigen Materials 21 aus und umgibt schließlich dieses Material vollständig.

Das ist Fig. 6 dargestellte Sandwichprodukt ist mit Oberflächenplatten 24 versehen, die nicht wasserdurchlässig sind, wie z. B. Glasscheiben, Hartfaserplatten, Faserzementplatten, Metallplatten. Dieses Sandwichprodukt wird erfindungsgemäß unter Verwendung eines saugfähigen Kerns, wie in bezug auf Fig. 4 und 5 beschrieben, durch Hinzufügung der Oberflächenplatten 24 hergestellt.

Ferner ist in Fig. 7 ein herkömmlicher Mauerbaustein, z. B. ein Ziegel, ein zementgebundener Stein, etc. dargestellt, der mit dem erfindungsgemäßen Mineralschaum ausgeschäumt worden ist. Solche Mauerbausteine weisen in der Praxis aus statischen Gründen Stege auf, die mit der Umfassung 25 ein Lochbild formen.

Gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch eine Dosiervorrichtung jedem einzelnen Loch des Mauerbausteins exakt die Menge an Granulat aus Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterial zudosiert, die für die volumengenaue Ausschäumung erforderlich ist. Anschließend wird in einem Mikrowellen-Ofen die Ausschäumung durchgeführt.

Mauerbausteine bzw. Plattenbauelemente können erfindungsgemäß aus mehreren haufwerksporigen oder gefügedichten Betonplatten bestehen, zwischen denen entsprechend viele Schaumschichten aus Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix angeordnet sind. Der Kraftschluß zwischen den Betonplatten wird erfindungsgemäß mit Ankern hergestellt.

In Fig. 8 ist ferner eine Anlage zur Erzeugung von erfindungsgemäßen mineralischen Bau- und Strukturwerkstoff in Granulatform im Detail dargestellt.

Aus Silos 26 werden die Rohstoffkomponenten der Mischeinrichtung 27 zugeführt und zu dem Alkalisilikatund/oder Anumoniumsilikatmatrixausgangsmaterial zusammengestellt. Über eine Dosiervorrichtung 28 wird das Rohgranulat dem Ofen zugeführt. Das dargestellte Verfahren ist erfindungsgemäß in eine Trocknungszone 30 und in eine Aufschäumzone 31 unterteilt. Es ist jedoch gleichermaßen möglich, beide Verfahrensschritte innerhalb einer einzigen Zone durchzuführen, welche dann in einen Trocknungsabschnitt und einen Aufschäumabschnitt unterteilt ist.

Der Aufschäumzone 31 können eine Kühlzone 32, eine Siebung 33 und eine Konfektionierung 34 folgen. Die Öfen in der Trocknungs- und Aufschäumzone sind vorzugsweise als Drehrohre oder Pendelwannen ausgebildet. Die Mikowellenerzeuger 29 befinden sich hierbei vorzugsweise außerhalb des Produktraumes des Trockners 30 bzw. des Ofens 31, und sind entweder stationär oder sich mitbewegend angeordnet. Das Konstruktionsmaterial des Trockners 30 und

11 des Ofens 31 besteht bei Energiezufuhr durch außerhalb des

Produktraumes angeordnete Mikrowellensender, vorzugs-

Durch eine Aufgabevorrichtung 35 wird das Alkalisilkatmatrixausgangsmaterial der Aufgabevorrichtung 36 zuge-

führt. Das Produkt fällt im freien Fall durch die Aufschäumvorrichtung 37 und wird während des Falls durch Energie- 10

zufuhr durch Mikrowelle aus den Generatoren 29 erwärmt,

getrocknet und aufgeschäumt. Das fertige Produkt fällt in

den Bunker 38 und wird von dort aus zur Kühlung, Siebung

ten Beispielen näher beschrieben ohne den Umfang der Er-

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzug- 15

silikatmatrixausgangsmaterial ist in Fig. 9 dargestellt.

weise aus nichtmetallischen Werkstoffen.

und Konfektionierung weitergefördert.

Wärmeleitfähigkeit: 0,06 W/(mK)

Druckfestigkeit: 0,12 Mpa Feuchtebeständigkeit: 0,3 Gew.-% Verlust bei 15 Tagen Wasserlagerung

Ein weitere Ausführungsform einer Anlage zur Erzeugung von Granulat aus Alkalisilikat- und/oder Ammonium-

Beispiel 3

Alkalisilikatmatrix:

Eigenschaften:

Porosität offen: 95%

Wasserlagerung

Eigenschaften:

45 Wasserlagerung

Porosität offen: 95%

Druckfestigkeit: 0,14 MPa

Schaumrohdichte: 0,065 g/cm<sup>3</sup> 40 Porengröße: 5-300 Mikrometer

Wärmeleitfähigkeit: 0,05 W/(mK)

30

35

- Natriumsilikat 58/60 DS (VZ 2,0) 46 Gew.-% Wassergehalt, Anteil 50 Gew.-%,

Erhitzen auf 50-80°C,

Zugabe Silkalon (VZ 2,0), Rezepturanteil 40 Gew.-

- Zugabe von 10 Gew.-% Tonerdehydrat,

- Homogenisieren und Auswalzen der steifen Masse,

- weiter wie bei Beispiel 1

Schaumrohdichte: 0,065 g/cm<sup>3</sup>

Porengröße: 5-300 Mikrometer

Druckfestigkeit: 0,14 MPa

Wärmeleitfähigkeit: 0,05 W/(mK)

20 Produkt: Schaum zwischen Abdeckplatten

Beispiel 1

Alkalisilikatmatrix:

findung zu beschränken.

- Natriumsilikat (VZ 2,5), Wassergehalt: 55,5 Gew.-%, Rezepturanteil 90 Gew.-%,

- Zugabe von 10 Gew.-% Zinkoxid-Pulver und Ho- 25 mogenisieren durch Rühren,

- Eindampfen auf < 35 Gew.-% Restwassergehalt,

- Auswalzen zu Platten von ca. 1-2 mm Stärke und Eindampfen auf < 15 Gew.-% Wassergehalt,

- Brechen der Platten auf Körnung 0,5-5 mm,

- Eintragen Körnung ca. 5 mm Schütthöhe in Formen mit Abdeckplatte,

- Schäumen im Mikrowellenofen (Laborofen, 4 KW, 250°C/60 sec.)

- Aufschäumen auf ca. 30 mm

Beispiel 4

Feuchtebeständigkeit: 0,5 Gew.-% Verlust bei 15 Tagen

Beispiel 4 entspricht Beispiel 3 mit der Ausnahme, daß 5 Gew.-% SiO2-Fasern zugegeben wurden.

Produkt: Schaum zwischen Abdeckplatten

Feuchtebeständigkeit: 0,5 Gew.-% Verlust bei 15 Tagen

Beispiel 5

Produkt: Schaum zwischen Abdeckplatten

Eigenschaften: Rohdichte: 0,07 g/cm3 Porengröße: 5-500 Mikrometer

Porosität offen: 94%

Wärmeleitfähigkeit: 0,05 W/(mK) Druckfestigkeit: 0,10 MPa

Beispiel 2

Alkalisilikatmatrix:

- Natriumsilikat Silkalon D (VZ 2,0) sprühgetrocknet, Rezepturanteil 60 Gew.-%

Wasserzuteilung 30 Gew.-% (kochend),

Zugabe von 10 Gew.-% Zinkoxid-Pulver,

Rühren der Masse zu einem homogenisierten, stei- 55 fen Brei bei Temperaturen zwischen 50°C-80°C,

Auswalzen der Masse auf Platten von 1-2 mm Stärke und Eindampfen auf < 15 Gew.-% Restwassergehalt,

weiter wie bei 1.

Alkalisilikatmatrix:

- Natriumsilikat 58/60 (VZ 2,0), Rezepturanteil 60 Gew.-%,

- Kiesel-Sol (Lithosol 1530, SiO2-Gehalt 30%), Rezepturanteil 20 Gew.-%,

Erhitzen auf 50–80°C,

- Zugabe von Silkalon D (VZ 2,0), Rezepturanteil 20 Gew.-%.

- Auswalzen und Nachtrocknen auf 15 Gew.-% Restwassergehalt,

60 - weiter wie bei 1.

Produkt: Schaum zwischen Abdeckplatten

Produkt: Schaum zwischen Abdeckplatten

Eigenschaften:

Rohdichte: 0,07 g/cm<sup>3</sup>

Porengröße: 5-500 Mikrometer

Porosität offen: 93%

65 Eigenschaften:

Schaumrohdichte: 0,07 g/cm<sup>3</sup> Porengröße: 5-400 Mikrometer

Porosität offen: 94%

50

Wärmeleitfähigkeit: 0,05 W/(mK) Druckfestigkeit: 0,14 MPa

Feuchtebeständigkeit: 0,4 Gew.-% Verlust bei 15 Tagen Wasserlagerung

## Beispiel 6

#### Alkalisilikatmatrix:

- Natriumsilikat 58/60 DS (VZ 2,0) Rezepturanteil 10 80 Gew.-%,
- Erhitzen auf 50-80°C.
- Zugabe von Silkalon D (VZ 2,0), Rezepturanteil 20 Gew.-%.
- Zugabe von Zinkoxid-Pulver, Rezepturanteil 15 20 Gew.-%,
- Homogenisieren und Eindampfen auf Restwassergehalt 13 Gew.-%,
- Abkühlen auf 20°C,
- Brechen der festen, spröden Masse auf eine Körnung 20 0,2-3 mm,
- Eintragen der Kornschüttung ohne Trennmittel auf ein Durchlaufband (Glasfasergewebe o. ä.),
- Erhitzen im Mikrowellen-Kanal auf 200°C in 60 Sekunden,
- Austrag des Schaumgranulates durch Absaugung und Sieben nach Korngruppen

#### Produkt: Schaumgranulat

Eigenschaften: Körnung: 20–30 mm Schüttdichte: 0,05 kg/l Kondruckfestigkeit: 0.0

Komdruckfestigkeit: 0,015 MPa : Feuchtebeständigkeit: 0,45 Gew.-% Verlust bei 15 Tagen

Wasserlagerung

### Patentansprüche

- 1. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff basierend auf einer im wesentlichen gleichmäßig aufgeschäumten Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix, die eine offene und/oder geschlossene Porenstruktur umgibt.
- Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach Anspruch 1, wobei das Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial bei Temperaturen von 100°C bis 700°C, vorzugsweises bei 150°C bis 250°C aufgeschäumt ist.
- 3. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmaterial ohne Zuschlagstoffe vor dem Aufschäumen einen Wassergehalt von weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 Gew.-% und 10 Gew.-%, jedoch nicht weniger als 5 Gew.-% aufweist.
- Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis
   bestehend aus einer nahezu wasserfreien, formstabilen geschlossenporigen Matrix mit eingeschlossenen Microhohlräumen.
- 5. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, bestehend aus einer nahezu wasserfreien, formstabilen offenporigen Matrix, bestehend aus einer Vielzahl amorpher und/oder kristalliner unregelmäßiger Mikrohohlkugeln, Mikrohohlkugelschalen, Mikroplättchen

und/oder Mikrostäbchen, welche eine Matrix bilden, die im Bereich von 80% bis 97%, vorzugsweise 90% bis 95% diffusionsoffenen ist.

- 6. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, zusätzlich enthaltend Stabilisierungskomponenten, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% Calcium- oder Zinkoder Magnesium- oder Ammonium- oder Aluminium-Hydroxid- oder -oxid- oder -salzverbindungen oder Kiesel- oder Tonerdegele- oder -sole oder Mischungen dieser Stoffe.
- 7. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verhältnis der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix von SiO<sub>2</sub> zu Alkalibzw. Ammoniumanteil über 2 beträgt.
- Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis
   wobei das Verhältnis der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix von SiO<sub>2</sub> zu Alkali- bzw.
   Ammoniumanteil unter 2, 5 beträgt.
- 9. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 8, gekennzeichnet durch die folgenden Eigenschaften: Rohdichte 0,04-0,10 g/cm³, Druckfestigkeit 0,010-0,50 MPa, Wärmeleitfähikeit 0,03-0,10 W/(mK).
- 10. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß er bis zu Temperaturen von 900°C formbeständig ist.
- 11. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, des weiteren enthaltend anorganische und/oder organische feinkörnige Füllstoffe wie Bentonit, Gips, Kreide, Kalk, Gesteinsmehl, Glasmehl, Zement, Tonerde, Graphit und dergleichen oder organische Mehle wie Holzmehl, und anders Biomaterial oder Kunststoff- oder Gummimehle, zur Erhöhung der Festigkeit und der chemischen Beständigkeit.
- 12. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, des weiteren enthaltend Verstärkungsfasern wie Glas-, Keramik-, Skobalith-, Mineral-, Carbon-, Biofasern, synthetische Fasern und anderen Fasern, wobei die Fasern eine Länge unter 10 mm, vorzugsweise unter 3 mm haben.
- 13. Mineralischer schaumförmiger Bau- und Strukturwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, des weiteren enthaltend Verstärkungsfasern, wie Restfasern der Industrie, insbesondere Scher-Reste aus der Herstellung von Textilien, Teppichen, Glasfaserprodukten, Carbonprodukten und Biofaserreste aus der Verarbeitung von Holz, Zellulose oder anderen Naturfasern.
- 14. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes umfassend die folgenden Schritte:
  - Einstellen des Wassergehaltes des Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials auf einen bestimmten Wert,
  - Aufschäumen des vorbehandelten Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmaterials.
- 15. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des Wassergehaltes des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials durch Trocknen

durchgeführt wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials auf einen Anteil von weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise auf 10 bis 15 Gew.-%, jedoch nicht weniger als 5 Gew-% bezogen auf das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials eingestellt wird.

17. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials unter 15 Einsatz von Mikrowellen bei Temperaturen bis zu 110°C vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 80°C bis 90°C durchgeführt wird.

18. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach 20 wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des Alkalisilikatund/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials in einem beheizten Kneter, Extruder, Kalander oder in einem Band-, Walzen-, Tellertrockner oder in anderem 25 Trocknergerät durchgeführt wird.

19. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial mit eingestelltem Wassergehalt in dem Aufschäumungsschritt auf das 5-30-fache, vorzugsweise auf das 10-20-fache expandiert wird.

20. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen 35 schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschäumen bei Temperaturen zwischen 100°C und 700°C, vorzugsweise bei Anwendung einer Mikrowellenerwärmung zwischen 40 150°C und 250°C erfolgt.

21. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschäumen unter Anwendung von 45 Mikrowellen durchgeführt wird, wobei die Expositionszeit im Temperaturbereich ab 100°C bis zum Abschluß der Volumenvergrößerung weniger als 600 Sekunden, vorzugsweise weniger als 120 Sekunden beträgt.

22. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschäumen durch Wärmeeinwirkung von außen, vorzugsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontaktbeheizung durchgeführt wird.

23. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 22, gekennzeichnet durch den zusätzlichen Schritt des Verfestigens des expandierten Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials durch einfrierende Kristallisation und/oder einfrierende Verglasung bei Temperaturen im Bereich von 20°C bis 100°C.

24. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 23, gekenn-

zeichnet durch den zusätzlichen Schritt des Einbringens des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials mit eingestelltem Wassergehalt in eine gekühlte Form oder eine gekühlte Zone der Form, wodurch eine oberflächennahe Verfestigung des Bau- und Strukturwerkstoffes bewirkt wird.

25. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 23, gekennzeichnet durch den zusätzlichen Schritt des Einbringens des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials mit eingestelltem Wassergehalt in eine zusätzlich beheizte oder vorgeheizte Form oder eine beheizte Zone der Form, wodurch eine offenporige Oberfläche des Bau- und Strukturwerkstoffes, vorzugsweise für Anwendungen der Schallabsorption oder als Filtermaterial, bewirkt wird.

26. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial vor dem Schritt des Einstellens des Wassergehaltes mit Zuschlagstoffen zur Stabilisierung, Verstärkung und/oder Färbung vermischt wird.

27. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial nach dem Schritt des Einstellens des Wassergehaltes mit oberflächenverstärkendem Material beschichtet wird.

28. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenverstärkende Material aus Geweben, Folien, Spänen, Fasern und/oder Mehlen besteht.

29. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 28, gekennzeichnet durch den zusätzlichen Schritt des Vermischens des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterials mit Zuschlagstoffen in Form von Calcium- oder Zink- oder Magnesium- oder Ammonium- oder Aluminium-Hydroxid- oder -oxid- oder salzverbindungen oder Kiesel- oder Tonerdegele/-sole oder Mischungen dieser Stoffe, wobei der Anteil dieser Zuschlagstoffe weniger als 20 Gew.-% beträgt.

30. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial vor dem Einstellen des Wassergehaltes Verstärkungsfasern zugegeben werden.

31. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß als Verstärkungsfasern Glasfasern, Skobalitfasern, Synthesefasern, Carbonfasern, Keramikfasern und/oder Biofasern zugegeben werden.

32. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkungsfasern eine Faserlänge von weniger als 10 mm, vorzugsweise unter 3 mm aufweisen.

33. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach

wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial vor dem Einstellen des Wassergehaltes Restfasern aus der Industrie, insbesondere Scher-Reste aus der Herstellung von Textilien, Teppichen, Glas-fasern, Carbonprodukten und ähnlichen Fasern und/oder Sägespäne und andere Biofasern zugegeben werden.

34. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach 10 wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial vor oder nach dem Einstellen des Wassergehaltes mit einem saugfähigen Material vollständig oder teilweise ummantelt wird.
35. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß als Ummantelung ein saugfähiges Material verwendet wird, wie Filze, Vliese, Mineralfasern, saugfähige organische Stoffe, Fritten oder unglasierte Grob- oder Feinkeramik.

36. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach Anspruch 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, daß 25 sich das saugfähige Material während der Verfahrensschritte mit der Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix verbindet und eine Deckschicht des fertigen Produktes bildet.

37. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen 30 schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixmaterial vor dem Einstellen des Wassergehaltes in eine gewünschte Form geformt wird. 38. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß das geformte Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixmaterial vor oder nach 40 dem Einstellen des Wassergehaltes in Schäumformen aus Kunststoff, Keramik oder anderen mineralischen Werkstoffen eingelegt wird.

39. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach 45 wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial vor dem Einstellen des Wassergehaltes zu einem Granulat geformt wird.

40. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen 50 schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte des Einstellens des Wassergehaltes und des Aufschäumens zeitlich und/ oder räumlich voneinander getrennt durchgeführt werden.

41. Vorgetrocknetes Halbzeug zur Herstellung eines mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens nach dem Schritt des Einstellens des Wassergehaltes. 60 42. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Ansprüche 14 bis 40, gekennzeichnet durch

 eine Konditioniereinrichtung zum Einstellen des Wassergehaltes des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixausgangsmaterials und

- eine Heizeinrichtung zum Aufschäumen.

43. Vorrichtung nach Anspruch 42, dadurch gekenn-

zeichnet, daß die Konditioniereinrichtung als Trockeneinrichtung ausgebildet ist.

44. Vorrichtung nach Anspruch 42 oder 43, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beförderungsvorrichtung vorgesehen ist, um das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrix zu, zwischen und in den einzelnen Einrichtungen zu befördern.

45. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Konditioniereinrichtung eine Mischeinrichtung vorgesehen ist, um das Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatausgangsmaterial und gegebenenfalls Zuschlagstoffe zu vermischen.

46. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 42 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Konditioniereinrichtung eine Homogenisiereinrichtung und/oder Dosiereinrichtung und/oder eine Formgebungseinrichtung vorgesehen ist.

47. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 42 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Konditioniereinrichtung eine Formgebungseinrichtung vorgesehen ist.

48. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 42 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß die Energiezufuhr in der Trocknungseinrichtung und der Heizeinrichtung durch Mikrowellen, Strahlung, Konvektion und/oder Kontaktübertragung erfolgt, und daß jeder Energieträger in einem Bereich zwischen 0% und 100% eingestellt werden kann.

49. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 42 bis 48, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockeneinrichtung ein umlaufendes Band aufweist, das vorzugsweise mit einem saugfähigen Material beschichtet ist.

50. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 42 bis 49, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Heizeinrichtung eine Schneideinrichtung bereitgestellt ist, um das fertiggestellte Produkt zuzuschneiden.

51. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 42 bis 50, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockenvorrichtung als Drehrohr ausgebildet ist und entweder mit direkter Flamme, mit indirekter Beheizung des Drehrohrs mit direkter Bestrahlung oder mit externer Mikrowellenbeheizung und die Heizeinrichtung als Drehrohr oder als Pendelwanne mit analoger Energiezufuhr wie der Trockner ausgebildet ist.

52. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 42 bis 50, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockenund Heizeinrichtung als Fallschacht ausgebildet ist, wobei das Aufschäumen des Alkalisilikat- und/oder Ammoniumsilikatmatrixmaterials im freien Fall erfolgt.

53. Verwendung des mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von nicht oder wenig stabilisierten Verpackungsstoffen, vorzugsweise recyclingfähigen Verpackungsstoffen.

54. Verwendung des mineralischen schaumförmigen Bau- und Strukturwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von hochstabilisierten Werkstoffen.

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

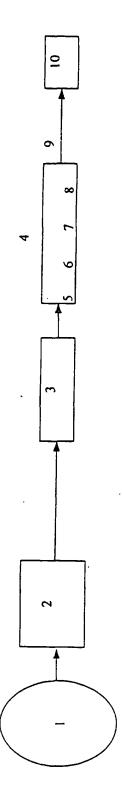
- Leerseite -

Offenlegungstag:

DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

14. September 2000

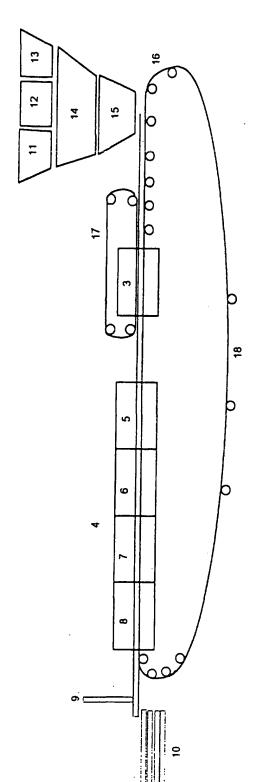
Fig. 1



Offenlegungstag:

DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

14. September 2000

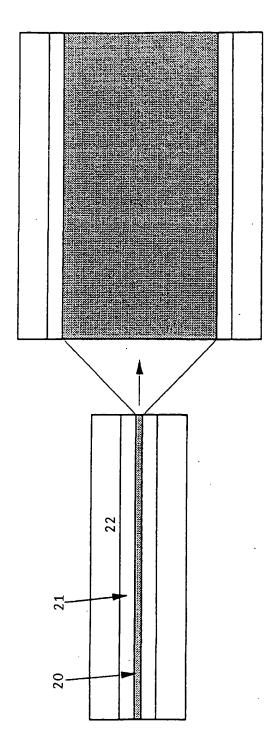


is.

Offenlegungstag:

DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

14. September 2000

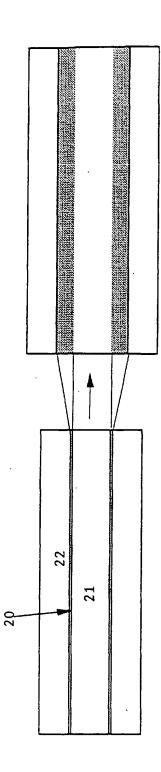


11g.

DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

Offenlegungstag:

14. September 2000



18.

Offenlegungstag:

DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

14. September 2000

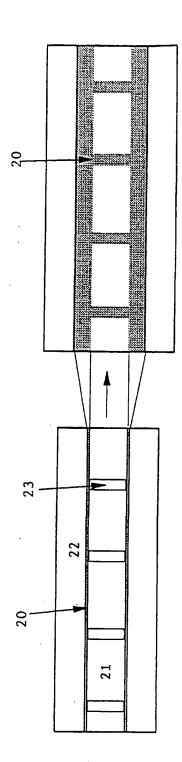
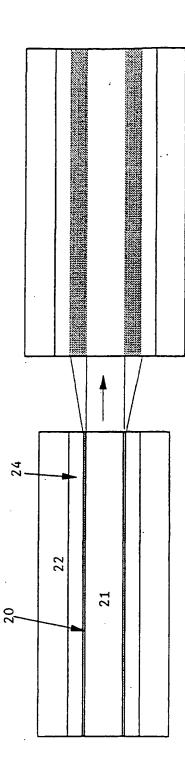


Fig.

Offenlegungstag:

DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

14. September 2000

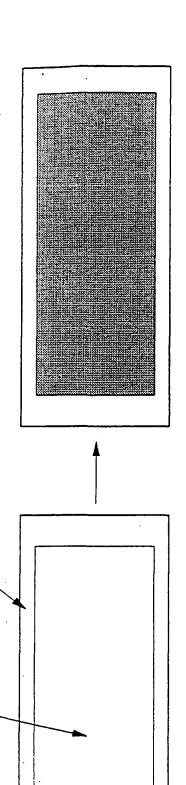


18.

Offenlegungstag:

DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

14. September 2000



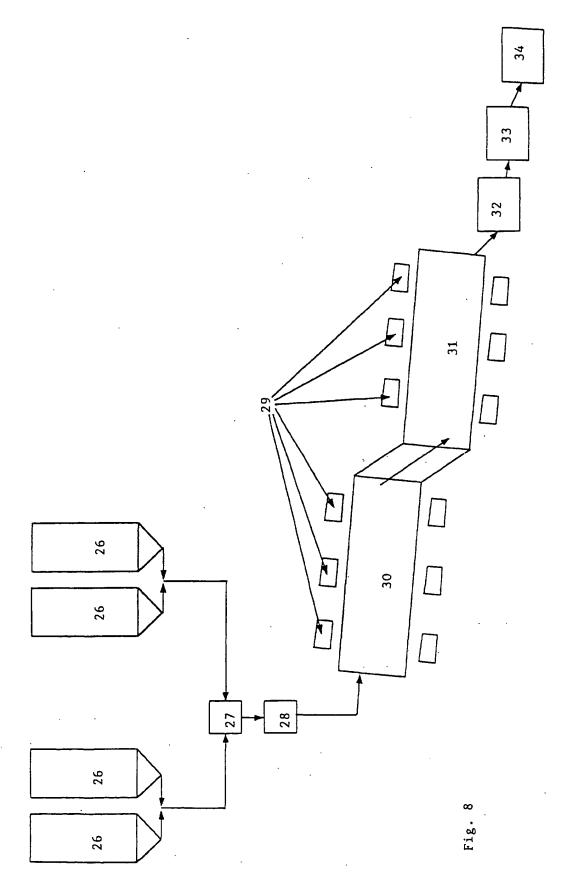
21

1.8.

Offenlegungstag:

DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

14. September 2000



Nummer: Int. Cl.7: Offenlegungstag: DE 199 09 077 A1 C 04 B 38/00

14. September 2000

